

## INK JET RECORDING METHOD

Patent Number: JP56084992  
Publication date: 1981-07-10  
Inventor(s): FUJII TADASHI; others: 03  
Applicant(s): RICOH CO LTD  
Requested Patent: JP56084992  
Application Number: JP19790162181 19791215  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B41M5/00; B41J3/04  
EC Classification:  
Equivalents: JP61059239B

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To form a picture having a water resistance, by a method wherein recording is done by ink jet on a recording medium containing a polycationic high-molecular electrolyte using a water ink containing water-soluble dyes.

**CONSTITUTION:** An aqueous solution of a polycationic high-molecular electrolyte, such as polyvinylpyridinium halide or polyethyleneimine, is applied on a recording medium and dried. In the meantime, ink is prepared from a water-soluble direct dyestuff, such as C. I. Direct Black, or a water-soluble acid dyestuff, such as C. I. Acid Red or C. I. Yellow, as well as other agents, such as a wetting agent, a dyestuff dissolving agent, an antiseptic and an antimold. Ink is caused to collide with the recording medium by ink jet for adhesion to form a dot picture, whereby a reactive group in the ink and a polycation contained in the recording medium are combined together to form a water-insoluble salt on the surface of the recording medium, and, as a result, a water proofness of a picture can be improved.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—84992

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 41 M 5/00  
B 41 J 3/04  
C 09 D 11/00  
G 01 D 15/18

識別記号

1 0 1  
1 0 1

庁内整理番号

6906—2H  
7231—2C  
7455—4J  
6336—2F

⑭ 公開 昭和56年(1981)7月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ インクジェット記録方法

⑯ 特 願 昭54—162181

⑰ 出 願 昭54(1979)12月15日

⑱ 発 明 者 藤井唯士  
東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 山口友行  
東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 笹田茂己

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 川上とみ子

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

⑳ 出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号

㉑ 代 理 人 弁理士 小松秀岳

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリカチオン高分子電解質を少くともその表面に含有する記録媒体に、水溶性直接染料および水溶性酸性染料の中の少くとも1種の水溶性染料を含有する水性インクを印写することを特徴とするインクジェット記録方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、インクジェット記録方法に関し、特に高解像度で耐水性のある画像を形成することを目的とする。

従来インクジェット記録に使用されるインクは帯電性と印刷適性の面から、染料を水に溶解したものが一般に使用されており、記録媒体としては無サイズの一般紙が用いられることが多い。この場合には耐水性がなく、ニジミによる画像の太り、解像性の低下、裏抜けの発生などの欠点がある。又、インクジェット記録停止時

に、ノズル先端に帯溜するインクが蒸発乾固することによって、ノズル詰りがしばしば発生する。一度ノズル詰りが発生すると修理が困難となる。また、通常の上質紙、ボンド紙、ストックフォーム紙を記録媒体として用いると、乾燥性が悪く、印写スピードが遅くなり、かつドットに変形が生ずる欠点がある。

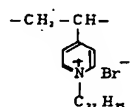
本発明はかかる従来の欠点を改善し、画像の耐水性を増し、画素径を小さくして解像度を高くするとともに、印写後の画像の乾燥定着を速くし、しかもインクのノズル詰りをなくすることを目的とするもので、ポリカチオン高分子電解質を少くともその表面に含有する記録媒体に、水溶性直接染料および水溶性酸性染料の中の少くとも1種の水溶性染料を含有する水性インクを印写することを特徴とするインクジェット記録方法である。

すなわち、本発明に用いられる記録媒体の少くとも表面には、ポリカチオン高分子電解質が含有されているものであるが、かかるポリカ

(1)

(2)

チオン高分子電解質としては、ポリビニル・ピリジニウム・ハライド、ポリエチレンイミン、あるいはポリカチオンソープとして、例えば



などが挙げられる。

一方、本発明において印写されるインク中には染料として水溶性直接染料および水溶性酸性染料のうちの少なくとも1種を含有し、他に湿潤剤、染料溶解剤、防腐防ばい剤等を含有する。

水溶性直接染料としては、C.I.ダイレクトブラック4, 19, 38および154等が挙げられ、水溶性酸性染料としては、C.I.アシッドレッド、C.I.アシッドイエロー、C.I.アシッドブルー、C.I.アシッドブラック等が使用されるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

かかる染料は、染料分子中の $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ および $-\text{NH}_2$ 基によって水溶性を得ているものであるが、かかるインクを前記記録媒体の表面に

(3)

水溶性を塗布、含浸させる所謂後処理式とするか、いずれの方法を採ってもよい。

つぎに実施例によって本発明をさらに説明する。

#### 実施例 1.

記録媒体として、サイズ度0 [sec.]の市販紙にポリビニル・ピリジニウム・ブロマイド水溶液を塗布乾燥したものを用いた。

また、インクとして下記組成の水性インクを用いた。

C.I.ダイレクトブラック19	4重量%
ポリエチレングリコール200	10 "
N-ビニル-2-ピロリドン	5 "
ジオキシン	0.1 "
水	残

上記記録媒体と水性インクとを用い、直径65 $\mu\text{m}$ のインク滴を14 $\text{m}/\text{s}$ で記録媒体に衝突付着させて、ドット画像を形成した。

画像の耐水性測定法として、印写して得た画像を15時間自然乾燥後、30℃の水に1分間浸漬

(5)

特開昭56-84992(2)

印写すると、インク中の上記 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基などと、記録媒体中に含有されるポリカチオンとが結合して、水に不溶な塩が記録媒体表面に形成され、その結果画像の耐水性が向上する。また、染料は速やかに記録媒体表面に吸着して染色し、ビヒクルのみが毛細管現象によって浸透するので、画像の乾燥定着を速くし、同時に画素径を小さくして解像度を高くすることが可能となる。

さらに本発明で用いるインクは水溶性樹脂を含有せずに画像の耐水性を確保していることと、湿潤剤を比較的多く含有するインクを使用しても高解像度と画像の速乾性を同時に可能としている。すなわち、本発明では、インクが水溶性樹脂を含まず、湿潤剤をノズル詰り防止に必要な量だけ十分に含有することによって、ノズル詰りを解消できるものである。

本発明に用いる前記記録媒体を製造するには、例えば抄紙工程において、前記ポリカチオン高分子電解質を添加する所謂内填式とするか、または一般紙に前記ポリカチオン高分子電解質の

(4)

前後の画像濃度を測定し、濃度低下率を耐水性の尺度とした。

ノズル詰りテストとしては、ノズル部を含むヘッドにインクを満たし、常温、常湿の環境条件下で30日間放置後、ヘッドに1~1.5 $\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力を印加し、インクジェットがノズルから真直ぐに噴射するか否かを観察した。

速乾性は、印写画像に伊紙を圧着し、画像の転移の有無に基づいて測定した。

以上のテスト結果を表1に示す。

#### 比較例 1.

実施例1.で用いた市販紙を特に処理せずにそのまま記録媒体として用いたものについて、実施例1.と同様のテストをした。その結果も表1に併記する。

表 1

	実施例 1	比較例 1
耐水性(濃度低下率)	0 %	40 %
画 素 径	160 $\mu\text{m}$	247 $\mu\text{m}$
速 乾 性	1.5 秒以内	1.5 秒以内
ノズル 詰 り	噴射した	噴射した

(6)

表 2

	実施例 2	比較例 2	比較例 3
耐水性(濃度低下率)	0 %	30 %	20 %
画 素 径	133 $\mu\text{m}$	197 $\mu\text{m}$	215 $\mu\text{m}$
速 乾 性	2.0 秒以内	2.0 秒以内	1.0 秒以上
ノズル詰り	噴射した	噴射した	噴射せず

表 1、2 の記載から明らかなように、本発明によれば耐水性、速乾性、高解像性の印写画像が得られることが判る。

特許出願人 株式会社リコー

代理人 弁理士 小松 秀 岳

#### 実施例 2

記録媒体として、サイズ度 38 [ sec. ] の市販紙にポリエチレンイミン水溶液を塗布した後乾燥したものを用いた。他は実施例 1 と同様にした。テストの結果を表 2 に示す。

#### 比較例 2

実施例 2 で用いた市販紙を無処理のまま記録媒体として用いて、他は実施例 2 と同様に行なった。テストの結果を表 2 に併記する。

#### 比較例 3

実施例 2 で用いたと同じ記録媒体を用い、インクとして下記組成のものを用いて他は実施例 2 と同様に行なった。

C.I. ダイレクトブラック 19	4 重量%
ポリエチレングリコール 200	10 "
N- ビニル- 2- ピロリドン	5 "
ポリビニルピロリドン	6.5 "
ジオキシン	0.1 "
水	残

テストの結果を表 2 に併記する。

(7)

(8)

## INK JET RECORDING METHOD

Patent Number: JP60046288  
Publication date: 1985-03-13  
Inventor(s): AKUTSU HIDEKAZU; others: 03  
Applicant(s): RICOH KK  
Requested Patent: JP60046288  
Application Number: JP19830064233 19830412  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B41M5/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To contrive to enhance color tone, preservability and water resistance, by using an ink which comprises a monoazopyrazolone dye and a recording medium which comprises at least one of a water-soluble salt of an at least bivalent metal, a polyamine, an alkylamine salt and a quaternary ammonium salt.

**CONSTITUTION:** A mixture of a monoazopyrazolone dye of the formula, water and other additives is dissolved by agitating with heating, and is filtered to prepare an ink. A composition containing at least one of a water-soluble salt of an at least bivalent metal, an alkylamine salt, a polyamine and a quaternary ammonium salt is applied to a base provided with a surface coat layer, is dried, and the resultant material is subjected to hot press calendering to produce a recording medium. accordingly, color tone of a yellow color, light resistance and water resistance are enhanced.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-46288

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

7381-2H

④ 公開 昭和60年(1985)3月13日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録方法

⑮ 特 願 昭58-64233

⑯ 出 願 昭58(1983)4月12日

⑰ 発 明 者	坪 英 一	東京都大田区中馬込一丁目3番6号	株式会社	リコー内
⑰ 発 明 者	藤 井 唯 士	東京都大田区中馬込一丁目3番6号	株式会社	リコー内
⑰ 発 明 者	村 上 格 二	東京都大田区中馬込一丁目3番6号	株式会社	リコー内
⑰ 発 明 者	有 賀 保	東京都大田区中馬込一丁目3番6号	株式会社	リコー内
⑰ 出 願 人	株式会社 リコー	東京都大田区中馬込一丁目3番6号		

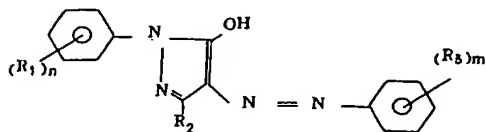
明 細 書

1. 発明の詳細な説明

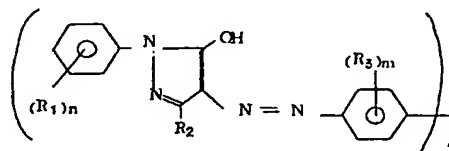
インクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

- (1) モノアゾーピラズロン系染料を含有するインクと、2価以上の金属の水溶性金属塩、ポリアミン、アルキルアミン塩および4級アンモニウム塩のうち少なくとも一種を含有する記録媒体とを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。
- (2) モノアゾーピラズロン系染料が下記一般式で表わされるものを用いることを特徴とする、特許請求の範囲(1)のインクジェット記録方法。



又は



R<sub>1</sub>: 水素原子、 $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 、アルキル基、ヒドロキシ基

R<sub>2</sub>: アルキル基、 $-\text{COO}^- \text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$

R<sub>3</sub>: 水素原子、アルキル基、 $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 、ヒドロキシ基、 $-\text{COO}^- \text{M}^+$ 、ハロゲン基

m, n: 0, 1, 2, 3のいずれかの整数

M<sup>+</sup>: アルカリ金属、アミンカチオン、アンモニウムイオン

R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>は、 $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ と $-\text{COO}^- \text{M}^+$ の和が少なくとも2個である。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、インクジェット記録法に関し、特にイエロー色のインクを用いた場合のインクジェツ

ト記録方法に関するものである。

#### 従来技術

インクジェット記録技術分野において、近年カラー画像の再現のための技術開発が盛んに行われており、三原色であるシアン、マゼンタおよびイエローの各画像再現用のインクについても、種々の研究が行われている。インクには種々の品質特性が要求されるが、イエロー色のインクについて言えば、色調及び画像の保存性、特にその中でも耐水性にすぐれたものは未だ得られてない。

従来これらの欠点を解決するために、色補正を行って色調を改良するとか、さらにインクの組成、特に染料の選択のみならず、記録媒体についても種々の工夫がなされているが、十分に満足する結果に達してない現状である。

#### 目的

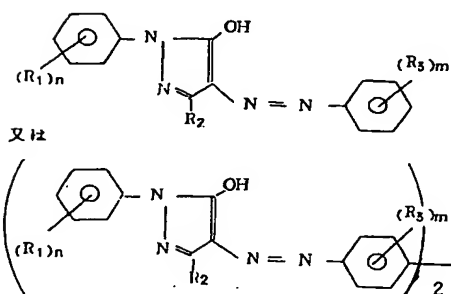
本発明は、上記の欠点を解決することを目的とし、すなわちインクジェット記録技術分野において、イエロー色の画像再現が十分満足できる色調で行われ、かつその画像の色調と保存性、特に耐

水性にすぐれたインクジェット記録方法を提供することを目的とするものである。

#### 構成

本発明者等は、上記欠点を解決する手段として、特定の構造式で表わされる染料を含有するインクと特定の材料で処理した記録媒体との組み合わせが、十分効果を示すことを見出し、本発明にいたつた。すなわち、本発明のインクジェット記録方法は、モノアゾーピラゾロン系染料を含有するインクと2価以上の金属の水溶性金属塩、ポリアミン、アルキルアミン塩および4級アンモニウム塩のうち少なくとも一種を含有する記録媒体とを用いることを特徴とするものである。

モノアゾーピラゾロン系染料としては種々用いることができるが特に下記一般式で表わされるものを用いることが好ましい。



$R_1$ : 水素原子,  $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ , アルキル基, ヒドロキシ基

$R_2$ : アルキル基,  $-\text{COO}^- \text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$

$R_3$ : 水素原子, アルキル基,  $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ , ヒドロキシ基,  $-\text{COO}^- \text{M}^+$ , ハロゲン基

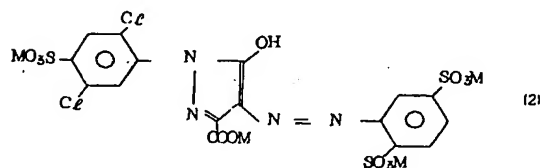
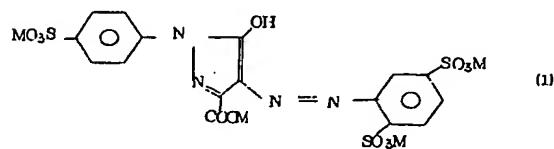
$m, n$ : 0, 1, 2, 3のいずれかの整数

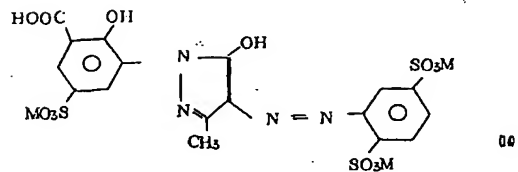
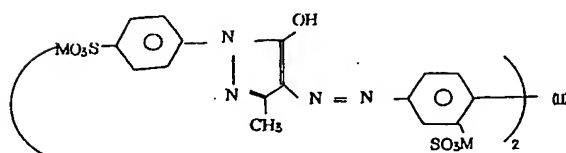
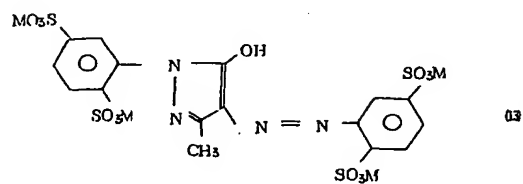
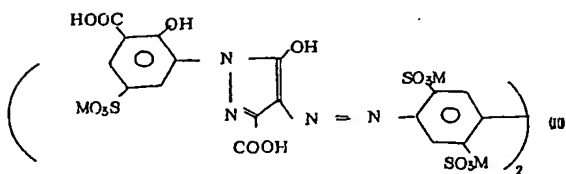
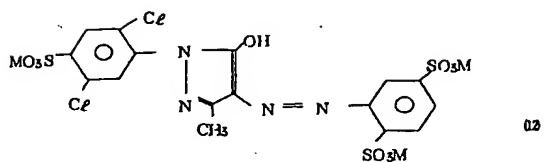
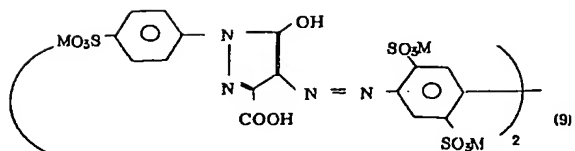
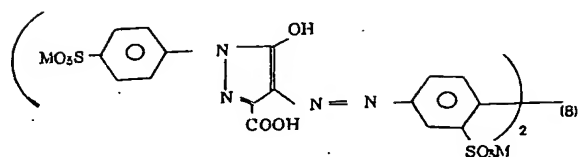
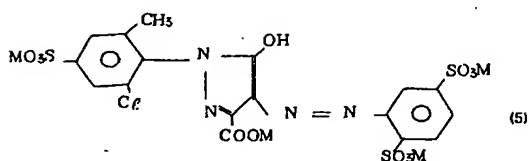
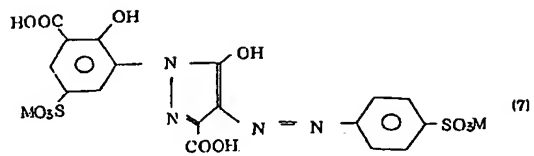
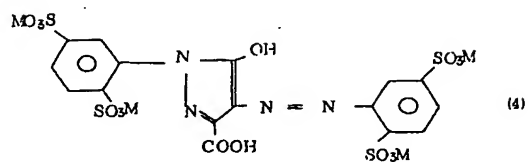
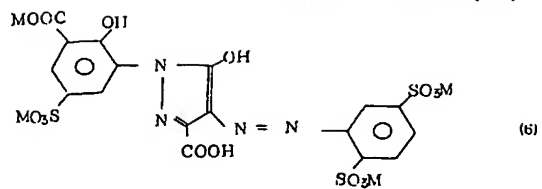
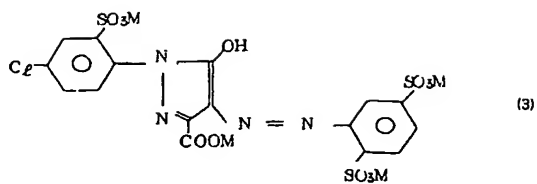
$\text{M}^+$ : アルカリ金属, アミンカチオン, アンモニウムイオン

$R_1 \sim R_3$ は、 $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ と $-\text{COO}^- \text{M}^+$ の和が少なくとも2個である。

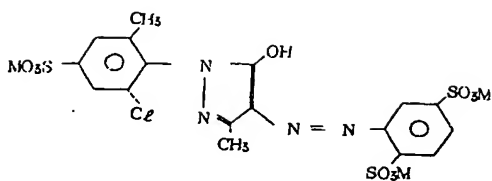
本発明のインクジェット記録法に用いるインクには、上記染料と水以外に、湿潤剤、防腐防かび剤など目的に応じて種々の添加剤を含有させることができる。

上記一般式で表わされる染料の含有量は、インクに対して0.5～30重量%、好ましくは1.5～6重量%が適当である。以下に該染料の具体例を列挙する。









09

湿润剂としては、例えば多価アルコールとか多価アルコールのアルキルエーテルがあり、インクに対して5〜30重量%用いることができる。

以下に具体例を示す。

<多価アルコール>

エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール(20〜500)、ポリプロピレングリコール等

<多価アルコールのアルキルエーテル>

エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール

ーメチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン1.3-ジエチルイミダゾリジノン等の含窒素複環系化合物；パレロラクトン、カプロラクトン等のオキシカルボン酸の分子内エステル系化合物；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のカルソルブアセテート系化合物

本発明の記録方法は、以下説明したインクを次のような特定の記録媒体と組み合わせることにより、所期の目的を達成することができる。以下記録媒体について説明する。

本発明において用いる記録媒体は、2価以上の金属の水溶性金属塩、アルキルアミン塩、ポリアミンおよび4級アンモニウム塩の少なくとも一種を含有するものであるが、より具体的には基体上に、(1)このような処理剤を含有する被覆層を設けたものと、(2)特に被覆層を設けることなく、処理剤を基体中に含浸したものがある。処理剤の含有量は、処理剤の種類を問わず、(1)の場合の方が(2)の場合よりもわずかながら多くした方が良い結果が得られる。

特開昭60-46288(4)

モノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等

本発明の記録方法においては、これらの湿润剂のうちグリセリンとジエチレングリコールとを混合したものが好ましく、インクを長期間放置した後でも安定した性能を有しており、グリセリン/ジエチレングリコール1/1〜1/5のものは特に好ましい。

本発明においては、該混合したものにさらに上述した他の湿润剂を添加して使用することができ、この場合は湿润剂全量に対して約40重量%を上限として添加することが好ましい。

防腐防カビ剤としては、例えばデヒドロ酢酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、有機燐系硫黄系化合物等を使用することができる。

さらに必要な場合、特に染料の溶解剤として効果のある次のような化合物を添加することができる。

トリエタノールアミン等のアミノ系化合物；N

本発明においては、2価以上の金属の水溶性金属塩一種以上を、0.2g/㎡以上、好ましくは

1.0g/㎡以上8.0g/㎡以下の割合で含有させる。

以下に該金属塩の具体例を示す。

(2価金属塩)  $MgCl_2$ ,  $CaBr_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $CaI_2$ ,

$ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $ZnI_2$ ,  $Zn(C_2O_4)_2$ ,

$ZnSO_4$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $SrI_2$ ,  $SrBr_2$ ,

$SrCl_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,

$Ba(OH)_2$ ,  $BaI_2$ ,  $BaBr_2$ ,  $Fe(NO_3)_2$ ,

$Ni(NO_3)_2$ ,  $Ni(SO_4)$ ,  $NiCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,

$CuSO_4$

(3価金属塩)  $AlCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $ScCl_3$ ,

$Sc(NO_3)_3$ ,  $Sc_2(SO_4)_3$ ,  $Ga(NO_3)_3$ ,

$GaCl_3$ ,  $Ga_2(SO_4)_3$ ,  $InCl_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,

各種ミョウバン

(4価金属塩)  $TiCl_4$ ,  $GeCl_4$ ,  $Zr(SO_4)_2$ ,  $SnCl_4$ ,

$Sn(SO_4)_2$ ,  $Pb(CH_3COO)_2$

これらの具体例のうち、

$AlCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnSO_4$ ,

$SnCl_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $InCl_3$  が特に好ましい。

アルキルアミン塩は、0.05g/m<sup>2</sup>以上、特に0.2g/m<sup>2</sup>以上5.0g/m<sup>2</sup>以下含有させることが好ましい。以下に具体例を示す。

デシルアミン酢酸塩、ウンデシルアミン酢酸塩、  
ドデシルアミン酢酸塩、トリデシルアミン酢酸塩、  
テトラデシルアミン酢酸塩、ペンタデシルアミン酢酸塩、  
ヘキサデシルアミン酢酸塩、ヘプタデシルアミン酢酸塩、  
オクタデシルアミン酢酸塩、ノナデシルアミン酢酸塩、  
エイコデシルアミン酢酸塩、又は上記アルキルアミンの塩酸塩

ポリアミンは、0.05g/m<sup>2</sup>以上、特に0.1g/m<sup>2</sup>以上4.0g/m<sup>2</sup>以下含有させることが好ましい。

以下にその具体例を示す。

ポリアミドポリアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリエチルアミン—エピクロルヒドリン、ポリジメチルアミノエチルメタクリレートまたはポリアルキルアンモニウム等

4級アンモニウム塩は、0.1g/m<sup>2</sup>以上含有させることが好ましい。以下にその具体例を示す。

用いる結着剤は、次に示すようなA、樹脂系及びB、ラテックス系に大別される。この際AとBとの混合系の結着剤を用いると、耐水性などがいいつそう良くなり好ましい。

#### A. 水溶性樹脂系

酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、デキストリン、カゼイン、ゼラチン、アラビアゴム、植物性蛋白セルロース、カルボキメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸樹脂、酢酸ビニルポリマー、ポリビニルブチラール、ポリアクリルアミドなどの一種または数種の混合、上記ポリマー相互のコポリマーおよび変性ポリマーなど。

#### B. ラテックス系

ポリ酢酸ビニル重合体ラテックス、スチレン—イソブレン共重合体ラテックス、スチレン—ブタジエン共重合体ラテックス、アクリル重合体ラテックス、アクリル—酢酸ビニル共重合体ラテックス、メチルメタアクリレート—ブタジエン共重合

体ラテックスおよび共重合体などの変性物および2種以上の混合物など顔料としては、次のようなものを列示できる。

記録媒体のうち、基体上に上記処理剤を直接含浸させたものについて説明すると、基体として例えば普通紙、ノーサイズ紙、吸水性プラスチックフィルム等を用い、これに前記処理剤の溶液または分散液を浸漬または塗布して作成する。

次に基体上に被覆層を設けたものについて以下説明する。

基体としては、インク液の吸収能には関係なく、例えばセルロース主体の紙、合成紙、プラスチックフィルム、ガラス、金属板あるいは金属箔を用いることができる。

被覆層は、前記処理剤のほかに、結着剤および必要に応じて顔料などのような添加剤から形成される。

クレー、タルク、けいそう土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、チサンホワイト、ケイ酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ゼオライト；白色度、分散性、物質の安定性から好ましくは、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、けいそう土、チサンホワイトなど。

記録媒体の被覆層を形成する方法は、種々考えられるが、(1)一担結着剤と添加剤とからなる層を形成した後、処理剤を塗布した後乾燥するか、あるいは(2)結着剤、添加剤、処理剤を含む液を基体に塗布した後乾燥して層を形成しても良い。

(1)の方法について具体的に説明すると；結着剤と添加剤を主成分とする分散液を、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、ロール塗布法、ワイヤーバ

一塗布法、スプレー塗布法、グラビア塗布法、リバースローラー塗布法等の方法によつて、基体に塗布し、温風又は加熱により乾燥して、塗布量  $0.1 \text{ g/m}^2$  から  $6.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $3 \text{ g/m}^2$  から  $2.0 \text{ g/m}^2$  の層を設け、次に処理剤を  $0.1 \text{ wt}\%$  から  $3.0 \text{ wt}\%$  含む液を上記層形成用塗布法のうちの一塗布法を用いて塗布し、乾燥させて本発明に用いる記録媒体を得る。

さらに上記(1)あるいは(2)の方法で得られた記録媒体を、例えば温度  $50^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $60^\circ\text{C}$  から  $120^\circ\text{C}$ 、圧力  $1.0 \text{ kg/cm}^2$  から  $15.0 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは  $5.0 \text{ kg/cm}^2$  から  $8.0 \text{ kg/cm}^2$  の条件でカレンダー加工を行うことによつて、記録媒体の特性をさらに向上することができる。

次に本発明を実施例によつて説明する。こゝで%は、すべて重量%を表わす。

#### 実施例 1

下記組成よりなる混合物を約  $70^\circ\text{C}$  約 4 時間加熱攪拌して溶解し、開孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターで濾過し、インク(A)を作成した。

記録媒体(A)を作成した。

#### 実施例 2

下記組成の混合物を  $80^\circ\text{C}$  で 3 時間攪拌して溶解し、次いで開孔径  $0.25 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターで 2 回濾過して、インク(B)を作成した。

前記具体例(1)の染料のNa塩	4%
グリセリン	4%
ジエチレングリコール	13%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.5%
純水	65.5%

一方、実施例 1 の記録媒体(A)において、表面被覆層を形成した後、塩化アルミニウム水溶液の代りに、三洋化成製サンフィックス 555 (ポリアミン) の 3% 水溶液をエアナイフ塗布法により  $0.8 \text{ g/m}^2$  の固形分付着量で塗布した後、乾燥してからカレンダー加工を行つて記録媒体(B)を得た。

#### 実施例 3

下記組成の混合物を約  $70^\circ\text{C}$  約 3 時間加熱攪拌して溶解し、次いで開孔径  $0.25 \mu\text{m}$  のメンブラン

前記具体例(1)の染料のNa塩	3.5%
ジエチレングリコール	12.5%
グリセリン	5.0%
防腐防カビ剤 (武田薬品製デルトップ 33)	0.3%

水酸化ナトリウム	微量
純水	残量

下記組成物をボールミル分散法にて十分に分散した後、その分散液をドクターブレード法にて固形分付着量  $1.0 \text{ g/m}^2$  で  $100 \mu\text{m}$  厚の上質紙上に塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥して表面被覆層を形成した。

炭酸カルシウム粉末	40%
スチレン-ブタジエン共重合体 ラテックス(固形分)	15%
ポリビニルアルコール	6%
水	残量

次に塩化アルミニウムの 15% 水溶液をエアナイフ塗布法により、固形分付着量  $1.0 \text{ g/m}^2$  付着させ、 $110^\circ\text{C}$  で 10 分乾燥した後、 $80^\circ\text{C}$ 、 $7.0 \text{ kg/cm}^2$  の加熱加圧カレンダー加工を行つて

フィルターで濾過して、インク(C)を作成した。

前記具体例(1)の染料のアンモニウム塩	3.5%
ジエチレングリコール	22%
グリセリン	7%
トリエタノールアミン	3%
ホクサイド L X-2 (北興化学)	0.3%
純水	残量

一方、下記組成物をボールミル分散法にて十分に分散した後、その分散液をメタリングバー塗布法によりプラスチックフィルム上に固形分  $1.3 \text{ g/m}^2$  で約  $95 \mu\text{m}$  厚に塗布した後、約  $105^\circ\text{C}$  5 分間乾燥してから、 $70^\circ\text{C}$   $7.0 \text{ kg/cm}^2$  の加熱加圧カレンダーで表面処理を行つて、記録媒体(C)を得た。

炭酸カルシウム粉末	3.0%
シリカ粉末	5%
スチレン-酢酸ビニル共重合体ラテックス (固形分)	10%
ポリビニルピロリドン	3%
オクタデシル酢酸塩	3%
純水	残量

画像濃度の変化量を濃度退色率として評価した。

$$\text{退色率}(\%) = \frac{\text{変化量}}{\text{初期値}} \times 100$$

## (2) 画像耐光性評価

カーボンアーク灯に5時間照射させ、その時の色反射濃度の退色率を評価した。(退色率は(2)と同じ)

表-1

	インク	記録媒体	耐水性(%)	耐光性(%)
実施例1	A	A	0.5	1.0
実施例2	B	B	1.0	2.5
実施例3	C	C	0	7.5
比較例1	A	D	43.0	13.5
比較例2	B	E	39.5	3.0
比較例3	C	F	52.0	11.0

## 効果

上表から、本発明のインクジェット記録方法による印字画像は、特定のインクと記録媒体とを組み合わせたことにより、耐光性および特に耐水性の点ですぐれたものになることが明らかである。

## 比較例1

実施例1の記録媒体(A)において、塩化アルミニウム処理を行わない以外は同様にして記録媒体(D)を得た。

## 比較例2

実施例2の記録媒体(B)において、ポリアミン処理を行わない以外は同様にして記録媒体(E)を得た。

## 比較例3

実施例3の記録媒体(C)において、オクタデシル酢酸塩を除く以外は同じ分散液を用い、同様にして記録媒体(F)を得た。

以上、実施例1～3および比較例1～3において示したインクおよび記録媒体を用いて、ノズルの径が30μm、噴射励振周波数が約100KHzの条件でインクジェット記録方法により、印字を行い、画像サンプルを得た。

次に、これらの画像サンプルについて以下の評価試験を行った。その結果を表-1に示す。

## (1) 画像耐水性評価

30℃の水に1分間浸漬させ、浸漬前と後での

さらに、本発明のインクジェット記録方法により得られる画像は、他の諸特性の点においてもすぐれ、例えば色調についていえば、従来のイエロー色にはないものが得られるが、これは用いる特定構造式で表わされる染料がいずれも理想色に近い分光スペクトル(400～500nmの吸収が大きく500nm～700nmの反射が大である。)を有していることにも帰因しているものと思われる。

又、インクについてはさらに噴射特性、保存性などの点においてもすぐれている。

特許出願人 株式会社 リコー